



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.²: C 10 M 3/38
C 10 M 3/44

⑫ PATENTSCHRIFT A5

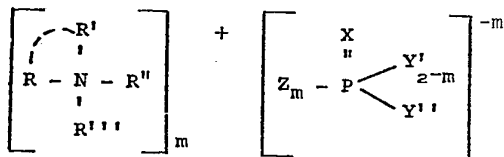


615 217

<p>⑳ Gesuchsnummer: 1598/75</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 11.02.1975</p> <p>③① Priorität(en): 11.02.1974 US 441698</p> <p>㉔ Patent erteilt: 15.01.1980</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 15.01.1980</p>	<p>⑦③ Inhaber: Stauffer Chemical Company, Westport/CT (US)</p> <p>⑦② Erfinder: Theodore Alan Marolewski, New City/NY (US) Fred Jaffe, Ossining/NY (US)</p> <p>⑦④ Vertreter: Brühwiler, Meier & Co., Zürich</p>
---	--

⑤④ **Hydraulische Flüssigkeit.**

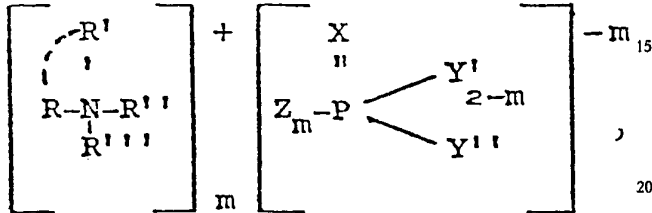
⑤⑦ Eine hydraulische Flüssigkeit, die den Verschleiss mechanischer Teile, die mit ihr in Berührung kommen, unter Kontrolle halten kann, enthält ein Ammoniumsalz einer Phosphorsäure der Formel



wobei die einzelnen Symbole die im Patentanspruch 1 genannte Bedeutung haben.

PATENTANSPRÜCHE

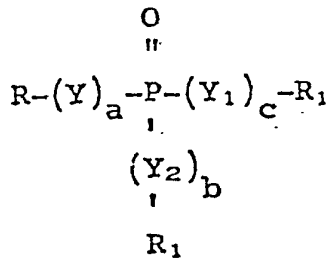
1. Hydraulische Flüssigkeit, gekennzeichnet durch einen Gehalt an (1) einer den Hauptbestandteil bildenden Grundflüssigkeit, welche Ester oder Amide einer Säure des Phosphors, Mineralöle, synthetische Kohlenwasserstofföle, Orthosilikate, Alkoxy polysiloxane, Silikone, Polyphenyläther, Polyphenylthioäther, chlorierte Biphenyle, Dicarbonsäureester einwertiger Alkohole, Monocarbonsäureester einwertiger Alkohole, Monocarbonsäureester mehrwertiger Alkohole oder Gemische davon, Polyalkylenätheralkohole oder deren Ester oder Gemische davon enthält, und (2) einem Ammoniumsalz einer Phosphorsäure der Formel



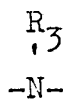
worin R, R' und R'', die gleich, verschieden oder miteinander verbunden sein können, Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkaryl oder Aralkyl mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, R''' Alkyl, Aryl, Alkaryl oder Aralkyl mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, X Sauerstoff oder Schwefel, Y' und Y'' Alkoxy, Alkylthio, Alkyl, Aryl, Alkaryl, Aralkyl, Aryloxy, Arylthio oder Alkarylloxy, Z Sauerstoff und m die Zahl 1 oder 2 darstellen.

2. Hydraulische Flüssigkeit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass m die Zahl 1 ist.

3. Hydraulische Flüssigkeit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Grundflüssigkeit aus einem Mineralöl, synthetischem Kohlenwasserstofföl, Ester oder Amid einer Phosphorsäure oder Gemische davon besteht, wobei die Ester oder Amide die Formel



aufweisen, worin Y Sauerstoff, Schwefel oder den Rest



Y₁ Sauerstoff, Schwefel oder den Rest



Y₂ Sauerstoff, Schwefel oder den Rest



und R, R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅ Alkyl, Alkoxy, Aryl oder substituiertes Alkyl und a, b und c ganze Zahlen von 0 bis 1 bedeuten, wobei die Summe aus a + b + c eine Zahl von 1-3 beträgt.

4. Hydraulische Flüssigkeit nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Grundflüssigkeit aus einem Gemisch eines Esters einer Phosphorsäure mit einem Mineralöl besteht.

5. Hydraulische Flüssigkeit nach Anspruch 3, dadurch

gekennzeichnet, dass die Grundflüssigkeit aus einem Gemisch eines Esters einer Phosphorsäure mit einem synthetischen Kohlenwasserstofföl besteht.

6. Hydraulische Flüssigkeit nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Ester einer Phosphorsäure Trialkylphosphate, Triarylphosphate, Alkarylphosphate, Aralkylphosphate oder Gemische davon enthält.

7. Hydraulische Flüssigkeit nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Ester einer Phosphorsäure ein Gemisch aus Trialkylphosphaten und Triarylphosphaten enthält.

8. Hydraulische Flüssigkeit nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie 50 bis 90 Gew.-% Trialkylphosphate und bis zu 50 Gew.-% Triarylphosphate enthält.

9. Hydraulische Flüssigkeit nach Anspruch 7, gekennzeichnet durch ein Verdickungsmittel.

10. Hydraulische Flüssigkeit nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie das Ammoniumsalz in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-% enthält.

11. Hydraulische Flüssigkeit nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie das Ammoniumsalz in einer Menge von 0,1 bis 2,0 Gew.-% enthält.

12. Hydraulische Flüssigkeit nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch einen Säureakzeptor.

13. Hydraulische Flüssigkeit nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch einen Farbstoff und ein Silicon-Antischäummittel.

14. Hydraulische Flüssigkeit nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch ein Antioxidationsmittel.


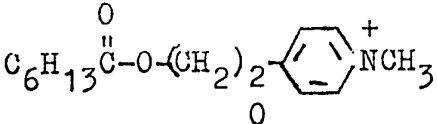
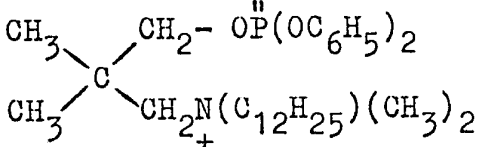
15. Hydraulische Flüssigkeit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Y' und Y'' der Formel niederes Alkyl oder Phenyl bedeuten.

Die vorliegende Erfindung betrifft funktionelle Flüssigkeitsgemische, die befähigt sind, den Verschleiss mechanischer Teile, die mit diesen Flüssigkeitsgemischen in Berührung kommen, zu verhüten und unter Kontrolle zu halten.

Zahlreiche funktionelle Flüssigkeiten sind bekannt und werden für verschiedene Verwendungen eingesetzt. Solche Flüssigkeiten dienen zum Beispiel als Kühlmittel für elektronische Anlagen und Atomreaktoren, Flüssigkeiten in Diffusionspumpen, Schmiermittel, Dämpfungsmittel, Grundlagen für Schmierfette, Flüssigkeiten zur Kraftübertragung und hydraulische Flüssigkeiten, Flüssigkeiten zur Wärmeübertragung, Flüssigkeiten für Wärmepumpen, Kühlflüssigkeiten und als Filtermedien für Klimaanlage.

Von verschiedenen, der für obige Zwecke eingesetzten funktionellen Flüssigkeiten wurde über Zersetzungen der Flüssigkeit während der Verwendung und Beschädigung mechanischer Teile berichtet, insbesondere von Metallteilen, die mit der Flüssigkeit in Berührung stehen, messbar an einem Gewichtsverlust dieser Teile durch Verschleiss. So wurde über Beschädigungen an hydraulischen Systemen von Flugzeugen, den Lagern von Gasturbinen, den Kontrollsystemen von Düsenantrieben, den Lagern von Dampfturbinen und Kontrollsystemen von Dampfturbinen, elektrohydraulischen Kontrollsystemen und Kontrolleinrichtungen von Raumfahrzeugen berichtet. Auch Materialien wie Glas, «Teflon», «Plexiglas», «Mylar», und aus anderen, nicht-metallischen Materialien hergestellte Teile wurden auf diese Weise beschädigt.

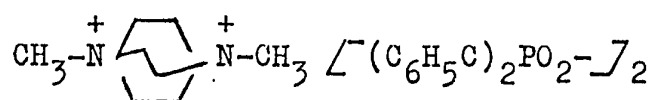
Werden die funktionellen Flüssigkeiten in den hydraulischen Systemen von Luft- und Raumfahrzeugen eingesetzt, so werden dort harte Bedingungen an diese Flüssigkeiten gestellt. Diese hydraulischen Flüssigkeiten müssen nicht nur den harten Verwendungsbedingungen gewachsen sein, sondern auch ver-

Ammoniumionen		Phosphorester-Anionen
Heptadecyl-trimethyl-ammonium		Hexadecylphosphonat
Trioctyl-methyl-ammonium	5	Methyl-hexadecyl-phosphonat
Methyl- α -naphthyl-phenyl-ammonium		Methyl-tert-butyl-phosphonat
Cyclohexyl-dimethyl-ammonium		Methyl-carbomethoxymethyl-phosphonat
Nonyl-trimethyl-ammonium		
Tris(n-tridecyl)methyl-ammonium	10	
Tris(n-dodecyl)methyl-ammonium		
Tris(isooctyl)methyl-ammonium		
Dimethylbutylhexadecyl-ammonium		
Triäthylmethyl-ammonium		
1,3,5-Trimethyl-pyridinium	15	
		
2-Äthylhexyl-dimethyl-dodecyl-ammonium	20	
Dimethyläthyl-dodecyl-ammonium		
Dimethylbutyl-dodecyl-ammonium		
Trimethyl-dodecyl-ammonium		
Hexadecyl-dimethyläthyl-ammonium		
Tris(dodecyl)-butyl-ammonium		
Tetramethyl-ammonium		
Trimethyl-benzyl-ammonium		
Trimethyl-tert.-octylphenyl-ammonium		
4-Acetyl-N-methyl-pyridinium		
		
		
1-(N,N-Dimethyl)-1-imidazolium		
1-(N,N-Dimethyl)-1-pyrrazolium		
N-Methyl-oxazolium		
N-Butyl-chinolinium		
N-Methyl-pyrrolium		
N,N-Diäthyl-pyrrolidinium		
N-Methyl-N-hexyl-piperidinium		
N-Methyl-N-butyl-piperidinium		
N-Isopropyl-thiazolium		
N-Äthyl-N-methyl-phenothiazinium		
Pyridinium		
N-Methyl-pyridinium.		

Jedes dieser Ammoniumionen kann seinerseits mit jedem der Phosphoresteranionen kombiniert werden, wobei man typische, für die Zwecke vorliegender Erfindung geeignete Verbindungen erhält. Besonders bevorzugte Ammoniumsalze von Säuren des Phosphors sind zum Beispiel:

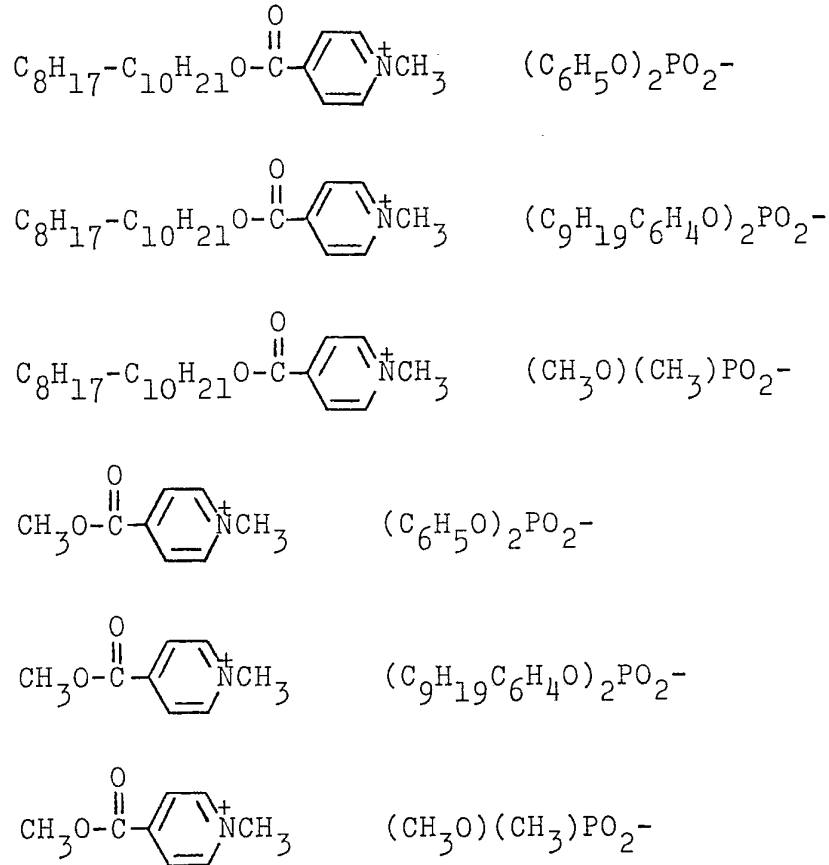
Hexadecyl-trimethylammonium-diphenylphosphat
 Decyl-trimethylammonium-diphenylphosphat
 Didodecyl-dimethylammonium-diphenylphosphat
 Dimethyl-propyl-dodecylammonium-diphenylphosphat
 Dodecyl-ammonium-diphenylphosphat
 Dodecylbenzyl-trimethylammonium-diphenylphosphat
 Nonylphenyl-trimethylammonium-diphenylphosphat
 Phenyl-dodecyl-dimethylammonium-diphenylphosphat
 Allyl-tributyl-ammoniumdiphenylphosphat

Trimethyl-hexadecenylammonium-diphenylphosphat
 Bis(dodecyl-trimethyl-ammonium)phenylphosphat
 Bis(octadecyl-trimethyl-ammonium)phenylphosphat
 Bis(phenyl-dodecyl-dimethyl-ammonium)phenylphosphat
 Decyl-trimethylammonium-dimethylphosphat
 Didodecyl-dimethylammonium-methyl-methylphosphonat
 Bis(didodecyl-dimethyl-ammonium)methylphosphonat
 Dodecyl-trimethylammonium-dimethylphosphat
 Dodecyl-trimethylammonium-dibenzylphosphat
 Dodecyl-trimethylammonium-methyl-phenyl-phosphat
 Dodecyl-trimethylammonium-bis(nonylphenyl)phosphat
 Dodecyl-trimethylammonium-diphenyldithiophosphat
 Octadecyl-trimethylammonium-diphenyldithiophosphat
 Dioctyl-methylammonium-diphenyldithiophosphat
 Phenyl-dodecyl-dimethylammonium-diphenyldithiophosphat
 Dodecyl-trimethylammonium-diäthylphosphat
 Phenyl-trimethylammonium-diäthylphosphat
 Dodecyl-trimethylammonium-diallylphosphat
 Dodecyl-trimethylammonium-diphenylphosphat
 Didodecyl-dimethylammonium-di-n-dodecylphosphat
 Dodecyl-trimethylammonium-di-n-dodecylphosphat
 Dioctyl-methylammonium-dioctylphosphat
 Trioctylammonium-dioctylphosphat
 Phenyl-trimethylammonium-methyl-phenyl-phosphat
 Benzyl-trimethylammonium-methyl-phenyl-phosphat
 Trimethyl-hexadecenylammonium-methyl-phenyl-phosphat
 Bis(trioctyl ammonium)-äthylphosphat
 Octadecyl-trimethylammonium-diphenylphosphat
 Tridecyl-trimethylammonium-diphenylphosphat
 Heptadecyl-trimethylammonium-diphenylphosphat
 Nonylphenyl-trimethylammonium-di-n-butyl-dithiophosphat
 Benzyl-trimethylammonium-dibenzylphosphat
 Hexadecyl-trimethylammonium-dimethylphosphat
 Trioctyl-methylammonium-diphenylphosphat
 Heptadecyl-trimethylammonium-dimethylphosphat
 Tris(n-tridecyl)-methylammonium-diphenylphosphat
 Tris(n-dodecyl)methylammonium-diphenylphosphat
 Tris(isooctyl)methylammonium-diphenylphosphat
 Dimethylbutylhexadecylammonium-dibutylphosphat
 Triäthylmethylammoniummethyl-methylphosphonat
 1,3,5-Trimethylpyridinium-diphenylphosphat
 N-Methyl-N-butylpiperidinium-dibutylphosphat

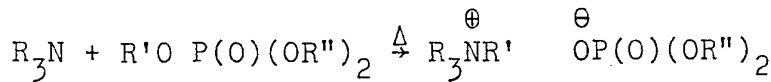


2-Äthylhexyl-dimethyl-dodecylammonium-diphenylphosphat
 Dimethyläthyl-dodecylammonium-diäthylphosphat
 Dimethyl-butyl-dodecylammonium-dibutylphosphat
 Trimethyl-dodecylammonium-dimethyl-methylphosphonat
 Hexadecyldimethyläthylammonium-diäthylphosphat
 Tris(dodecyl)butylammonium-dibutylphosphat
 Tetramethylammonium-methyl-octylphosphonat
 Trimethyl-benzylammonium-methyl-octylphosphonat
 Tetramethylammonium-methyl-hexadecylphosphonat
 Benzyl-trimethylammonium-methyl-hexadecylphosphonat
 Tetramethylammonium-methyl-tert.-butyl-phosphonat
 Benzyl-trimethylammonium-methyl-tert.-butyl-phosphonat
 Tetramethylammonium-methyl-carbomethoxymethylphosphonat
 Benzyltrimethylammonium-methyl-carbomethoxymethylphosphonat
 Trimethyl-tert.-octylphenylammonium-diphenylphosphat
 Trimethyl-tert.-octylphenylammonium-methyl-methylphosphonat
 Trimethyl-tert.-octylphenylammonium-bis(nonylphenyl)phosphat

Tetramethylammonium-bis(nonylphenyl)phosphat
Benzyltrimethylammonium-bis(nonylphenyl)phosphat

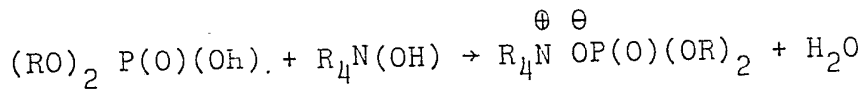


Die quaternären Ammoniumsalze von Diestern der Phosphorsäure, die keine N-H-Bindungen aufweisen, können nach der Vorschrift der GB-PS 1 119 015 und nach dem Vorabdruck des Symposium on Deposit, Wear, and Emission Control by Lubricants and Fuel Additives, gehalten vor der Division of Petroleum Chemistry of the American Chemical Society, N. Y. City Meeting, Sept. 1969, S. A-110 hergestellt werden. Zu diesen Methoden gehört:

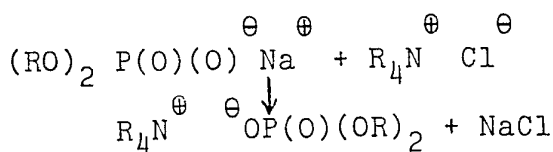


R' ist vorzugsweise der Benzyl-, Allyl- oder ein niederer Alkylrest (insbesondere Methyl). R'' kann Alkyl, Aryl, Alkaryl, Aralkyl und dergleichen sein.

2. Umsetzung des Phosphorsäurediesters mit einem quater-



3. Umsetzung des quaternären Ammoniumhalogenids mit dem Natrium- oder Kaliumsalz des Phosphorsäurediesters und Extraktion des Phosphats mit einem Lösungsmittel wie Aceton zwecks Entfernung von Natrium- oder Kaliumchlorid:



1. Umsetzung einesamins mit einem Triester der Phosphorsäure, wobei der Triester das Amin alkyliert. Diese Reaktionen erfolgen gewöhnlich oberhalb 40 bis 60 °C und können unverdünnt oder in alkoholischen Lösungsmitteln durchgeführt werden. Alle flüchtigen Anteile werden dann abdestilliert, wobei das Phosphorsäurediestersalz eines quaternären Ammoniumkations zurückbleibt:

nären Ammoniumhydroxid unter Bildung des Salzes in einer Neutralisationsreaktion und anschließende Entfernung des freigesetzten Wassers:

Die durch hydraulische Flüssigkeiten ausgeübte Erosion wurde im Boeing Scientific Research Laboratories Document D1-82-0847 mit den elektrischen Eigenschaften der Flüssigkeit in Beziehung gesetzt. Es wurde vorgeschlagen, die durch hydraulische Flüssigkeiten verursachte Erosion zu vermindern, indem man in der Flüssigkeit vorhandene ionische Verunreinigungen eliminiert oder indem man die Leitfähigkeit der Flüssigkeit spürbar erhöht.

Beide Erwägungen wurden mit gewissem Erfolg in die Praxis umgesetzt. Dies ist überraschend auf Grund der Tatsache, dass durch Eliminieren ionischer Verunreinigungen die Leitfähigkeit

higkeit tatsächlich vermindert wird. Daher scheint es sich um zwei gegensätzliche Lösungen des Problems der Erosion zu handeln. Neuere Versuche haben gezeigt, dass die Eliminierung ionischer Verunreinigungen durch Filtration durch aktivierten Ton die von einer hydraulischen Flüssigkeit aus Phosphatester erzeugte Erosion vermindert. Es handelt sich hier jedoch um keine praktische Lösung, da die Erosion bald nach Beendigung der Filtration wieder einsetzt. Ausserdem ist eine Filtration im Flugzeug unmöglich.

Es zeigte sich, dass durch den Zusatz von Ammoniumsalzen von Säuren des Phosphors zu verschiedenen Grundflüssigkeiten die durch diese Flüssigkeiten verursachten Zerstörungen wirksam verhütet werden. Leitfähigkeitsmessungen an diesen, die Ammoniumsalze enthaltenden Flüssigkeiten ergaben eine erhöhte Leitfähigkeit. Allerdings ist es noch nicht möglich, die Leitfähigkeit zur Erklärung des Mechanismus oder zur Bewertung der Wirksamkeit der Erosionsinhibitoren heranzuziehen. Die Leitfähigkeit dient zunächst jedoch als gewisses Indiz, obgleich weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet erforderlich und wünschenswert sind.

Die Leitfähigkeiten handelsüblicher, auf Phosphateestern aufgebauter hydraulischer Flüssigkeiten für Flugzeuge, die heute auf dem Markt sind, liegen zwischen etwa 0,02 und etwa 0,06 Mikrohm⁻¹/cm⁻¹.

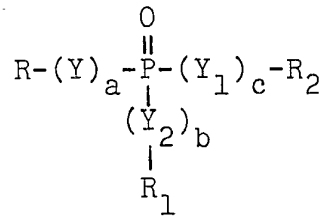
Funktionelle Flüssigkeiten, denen das Ammoniumsalz der Säure des Phosphors zugesetzt wird, werden vorliegend als Grundflüssigkeiten bezeichnet. Zu diesen gehören, ohne Einschränkung darauf, Ester und Amide von Säuren des Phosphors, Mineralöle und synthetische Kohlenwasserstofföle, Hydrocarbylsilicate, Silicone, aromatische Äther- und Thioätherverbindungen, chlorierte Biphenyle, Monoester, Dicarbonsäureester, Ester mehrwertiger Hydroxylverbindungen, Polyalkylenätherglycole und -alkohole und deren Ester.

Die Konzentration der Ammoniumsalze der Phosphorsäuren in der funktionellen Flüssigkeit wird entsprechend dem jeweiligen System und der funktionellen Flüssigkeit so gewählt, dass Verschleiss verhütet und vermindert wird. Es zeigte sich, dass das Ansprechen des Additivs, das heisst die Konzentration des Ammoniumsalzes der Phosphorsäure, die man zur Verhütung und Verminderung von Verschleiss durch die Grundflüssigkeit benötigt, von der verwendeten Grundflüssigkeit bzw. dem Gemisch von Grundflüssigkeiten abhängt.

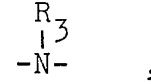
Bei den zur Durchführung der Erfindung geeigneten Grundflüssigkeiten beträgt die Konzentration an Ammoniumsalzen der Phosphorsäure etwa 0,01 bis etwa 15 Gew.-%. Die bevorzugte Additivkonzentration liegt bei etwa 0,025 bis etwa 5 Gew.-%, insbesondere bei etwa 0,1 bis etwa 0,5 Gew.-%. Gegenstand der Erfindung ist daher eine Mischung enthaltend eine funktionelle Flüssigkeit und eine verschleissverhütende Menge eines Ammoniumsalzes von Phosphorsäuren, das heisst einen Zusatz an Ammoniumsalz, der eine zur Verminderung und Verhütung von Verschleiss bewirkende Konzentration ergibt. Die erfindungsgemässen funktionellen Flüssigkeiten können in beliebiger bekannter Weise hergestellt werden, indem man das Additiv einer Grundflüssigkeit einverleibt, wobei vorzugsweise das Ammoniumsalz der Phosphorsäuren der Grundflüssigkeit unter Rühren zugesetzt und solange gerührt wird, bis man eine fliessfähige Mischung erhält.

Wie bereits erwähnt, können in den erfindungsgemässen Mischungen verschiedene Grundflüssigkeiten vorliegen. Geeignete Grundflüssigkeiten werden nachstehend eingehender behandelt:

Die als Grundflüssigkeiten für die Zwecke der vorliegenden Erfindung geeigneten funktionellen Flüssigkeiten können Ester und Amide einer Säure des Phosphors sein, die durch folgende Formel wiedergegeben werden können:



worin Y Sauerstoff, Schwefel oder den Rest



Y₁ Sauerstoff, Schwefel oder den Rest



und Y₂ Sauerstoff, Schwefel oder den Rest

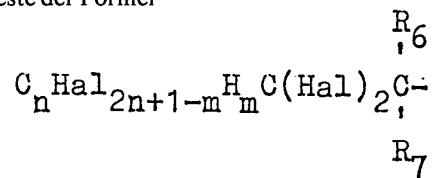


und R, R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅ Alkyl, Alkoxy, Aryl oder substituiertes Alkyl darstellen, wobei R, R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅ gleich oder verschieden sein können; a, b und c sind ganze Zahlen von 0 bis 1, und die Summe aus a + b + c beträgt eine Zahl von 1 bis 3.

Im allgemeinen beträgt die Anzahl der Kohlenstoffatome in den Alkylresten 1 bis 30. Zu den Alkylresten gehören auch Cycloalkylreste und Alkyl-substituierte Cycloalkylreste.

Von obigen Resten mit umfasst werden auch Aralkylreste, zum Beispiel der Benzyl-, α-, oder β-Phenyläthyl-, α,α-Dimethylbenzylrest und dergleichen, die Alkylanteile mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen aufweisen. Mit umfasst werden ferner der Cyclobutyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylrest und dergleichen, ferner Alkylreste wie zum Beispiel der Methylphenyl-, Äthylphenylrest und dergleichen. Ausserdem sind mit umfasst Alkoxyalkylreste wie der Methoxyäthyl-, Äthoxyäthyl-, Butoxyäthyl-, Butoxybutylrest und dergleichen.

Typische Beispiele substituiertes Alkylreste sind die Halogenalkylreste der Formel



worin Hal ein Halogen, m eine Zahl kleiner oder gleich 2_{n+1} und n eine Zahl von 0 bis 18 und R₆ und R₇ Wasserstoff, Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, oder Alkylreste darstellen. Bevorzugte Reste sind solche mit Hal = Fluor. Die halogenierten Alkylreste können primär, sekundär oder tertiär sein.

Weitere geeignete fluorhaltige Reste sind fluorhaltige Alkoxyalkylreste. Auch können Wasserstoff und Fluor in den beschriebenen Halogenalkylresten durch andere Halogenatome wie Chlor oder Brom ersetzt sein.

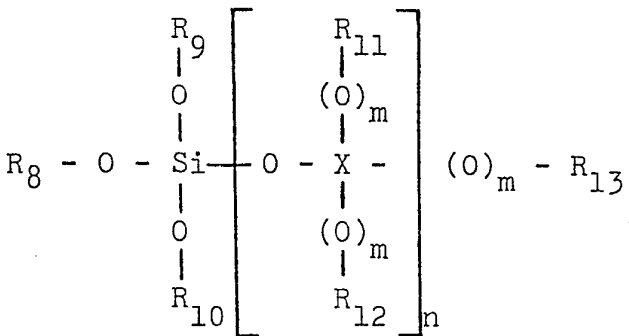
Typische Beispiele für Arylreste sind der Phenyl-, Cresyl- und Xylylrest, halogenierte Phenyl-, Cresyl- und Xylylreste, in welchen verfügbarer Wasserstoff am Aryl- oder substituierten Arylkern teilweise oder gesamt durch ein Halogen ersetzt ist, der o-, m- und p-Trifluormethylphenyl-, o-, m- und p-2,2,2-Trifluoräthylphenyl-, o-, m- und p-3,3,3-Trifluorpropylphenyl- und o-, m- und p-4,4,4-Trifluorbutylphenylrest. Hierzu gehören ferner der Isopropylphenyl-, Butylphenylrest, α-Alkylbenzylphenyl- und α,α-Dialkylbenzylphenylreste, zum Beispiel der α-Methylbenzylphenyl- und α,α-Dimethylbenzylphenylrest.

Zu den als Grundflüssigkeiten geeigneten Orthosilikaten gehören Tetraalkylorthosilikate wie die Tetra(octyl)orthosilicate, Tetra(2-äthylhexyl)orthosilicate und die Tetra(isooctyl)orthosilicate und Orthosilicate, bei welchen der Isooctylrest aus Isooctylalkohol aus dem Oxo-Verfahren stammt, ferner die (Trialkoxysilico)trialkyl-orthosilicate, die auch als Hexa(alkoxy)disiloxane bezeichnet werden, zum Beispiel Hexa(2-äthylbutoxy)disiloxan und Hexa(2-äthylhexoxy)disiloxan.

Die bevorzugten Tetraalkylorthosilicate und Hexa(alkoxy)disiloxane sind solche, deren Alkyl- oder Alkoxyreste 4 bis 12 Kohlenstoffatome aufweisen und bei denen die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome im Orthosilicat 16 bis 60 beträgt.

Ausser den genannten Hexa(alkoxy)disiloxanen können auch andere Hexa(alkoxy)disiloxane verwendet werden, bei denen der aliphatische Rest der Alkoxygruppe zum Beispiel aus dem 1-Äthylpropyl-, 1,3-Dimethylbutyl-, 2-Methylpentyl-, 1-Methylhexyl-, 1-Äthylpentyl-, 2-Butylhexyl- oder 1-Methyl-4-äthylcyclohexylrest besteht.

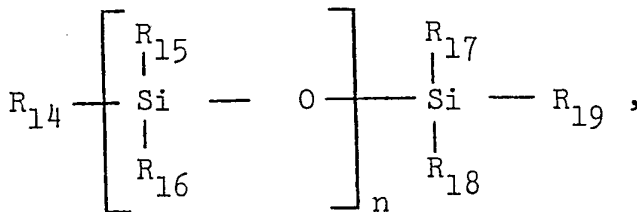
Die Orthosilicate und Alkoxy polysiloxane können durch folgende Formel wiedergegeben werden:



worin R_8 , R_9 und R_{10} , die gleich oder verschieden sein können, Alkyl, substituiertes Alkyl oder Aryl, X Kohlenstoff oder Silizium, m die Zahl 0 oder 1 und n eine ganze Zahl von 1 bis etwa 200 oder mehr darstellen, wobei, wenn X Kohlenstoff bedeutet, m die Zahl 0 und n die Zahl 1 ist und R_{11} , R_{12} und R_{13} Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl oder Aryl darstellen und, wenn X Silizium bedeutet, m die Zahl 1 und n eine ganze Zahl von 1 bis etwa 200 oder mehr bedeuten und R_{11} , R_{12} und R_{13} Alkyl, substituiertes Alkyl oder Aryl darstellen.

Typische Beispiele für substituierte Arylreste sind der *o*-, *m*- und *p*-Chlorphenyl-, *o*-, *m*- und *p*-Bromphenyl-, *o*-, *m*- und *p*-Fluorphenyl-, α, α, α -Trichlorcresyl-, α, α, α -Trifluorcresyl-, Xyllyl- und *o*-, *m*- und *p*-Cresylrest. Typische Beispiele für Alkyl- und Halogenalkylreste sind vorstehend beschrieben.

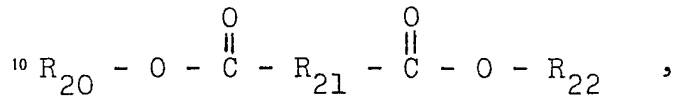
Die als Grundflüssigkeiten geeigneten Siloxane oder Silicone können durch folgende Formel wiedergegeben werden:



worin R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{18} und R_{19} jeweils Alkyl, substituiertes Alkyl oder Aryl und n eine ganze Zahl von etwa 0 bis etwa 2000 oder mehr darstellen. Typische Beispiele für Alkyl- und Halogenalkylreste und ihre Anzahl Kohlenstoffatome wurden bereits vorstehend erwähnt. Typische Beispiele derartiger Siloxane sind das Poly(methyl)siloxan, Poly(methyl, phenyl)siloxan, Poly(methyl, chlorphenyl)siloxan und Poly(methyl, 3,3,3-trifluorpropyl)siloxan.

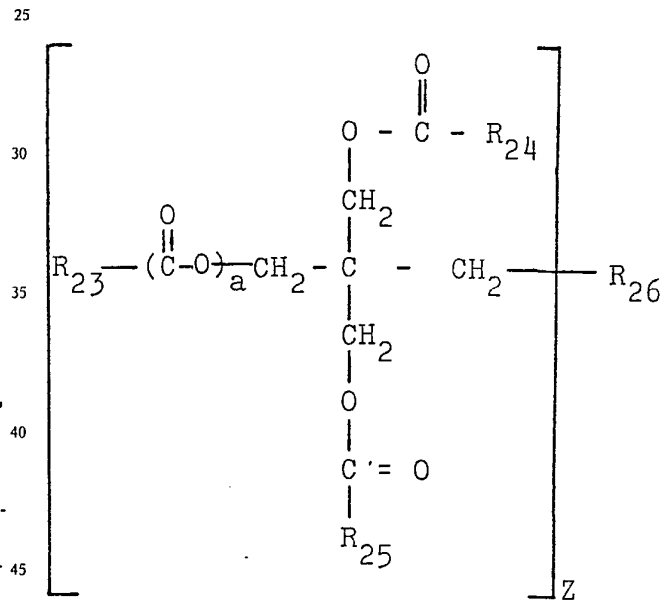
Typische Beispiele für Arylreste sind der *o*-, *m*- und *p*-Chlorphenyl-, *o*-, *m*- und *p*-Bromphenyl-, *o*-, *m*- und *p*-Fluorphenyl-, α, α, α -Trichlorcresyl-, α, α, α -Trifluorcresyl-, *o*-, *m*- und *p*-Cresyl- und Xyllylrest.

Als Grundflüssigkeiten geeignete Dicarbonsäureester besitzen die Formel



worin R_{20} und R_{22} Alkyl, substituiertes Alkyl oder Aryl und R_{21} einen zweiwertigen Alkyl- oder substituierten Alkylrest darstellen. Sie werden durch Verestern von Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure, Korksäure, Sebacinsäure, Hydroxybernsteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure und dergleichen mit Alkoholen wie Butylalkohol, Hexylalkohol, 2-Äthylhexylalkohol, Dodecylalkohol, 2,2-Dimethylheptanol, 1-Methylcyclohexylmethanol und dergleichen erhalten.

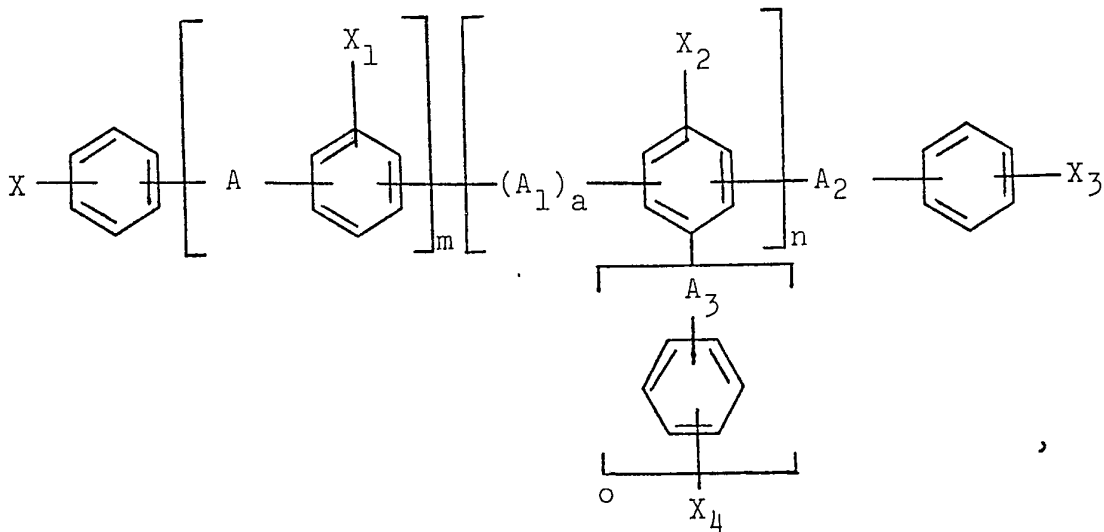
Als Grundflüssigkeiten geeignete Polyester können durch folgende Formel wiedergegeben werden:



worin R_{23} Wasserstoff oder einen Alkylrest, R_{24} und R_{25} jeweils Alkyl, substituiertes Alkyl oder Aryl, a die Zahl 0 oder 1 und Z die Zahl 1 oder 2 darstellen, wobei, wenn Z 1 ist, R_{26} Wasserstoff, Alkyl, Acyloxy oder substituiertes Acyloxy bedeutet und, wenn Z 2 ist, R_{26} Sauerstoff darstellt. Sie werden erhalten durch Verestern von Polyalkoholen wie Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Trimethylolpropan, Trimethyloläthan und Neopentylglycol mit Säuren wie Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, *n*-Valeriansäure, Capronsäure, *n*-Heptylsäure, Caprylsäure, 2-Äthylhexansäure, 2,2-Dimethylheptansäure und Pelargonensäure. Typische Beispiele für Alkyl-, substituierte Alkyl- und Arylreste wurden vorstehend angegeben.

Weitere, als Grundflüssigkeiten geeignete Ester sind die Monoester.

Eine weitere, erfindungsgemäss geeignete Klasse von Grundflüssigkeiten sind die Polyphenyläther, Polyphenylthioäther oder Gemische davon, der Formel



worin A, A₁, A₂ und A₃ jeweils ein Chalcogen mit einer Atomzahl von 8 bis 16, X, X₁, X₂, X₃ und X₄ jeweils Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Halogen, Aralkyl oder substituiertes Aralkyl, m, n und o ganze Zahlen von 0 bis 8 und a die Zahl 0 bis 1 darstellen, unter der Massgabe, dass, wenn a = 0, n die Zahl 1 oder 2 ist. Typische Beispiele für Alkyl- und substituierte Alkylreste sind vorstehend erwähnt. Typische Beispiele derartiger Grundflüssigkeiten sind 2- bis 7-ringige o-, m- und p-Polyphenyläther und deren Mischungen, 2- bis 7-ringige o-, m- und p-Polyphenylthioäther und deren Mischungen, gemischte Polyphenyläther/Thioäther-Verbindungen, bei denen mindestens eines der durch A, A₁, A₂ und A₃ wiedergegebenen Chalcogene sich von den anderen unterscheidet, dihalogenierte Diphenyläther, zum Beispiel 4-Brom-3'-chloridiphenyläther und Bis-phenoxy-biphenyl-Verbindungen und Mischungen davon.

Auch Kohlenwasserstofföle einschliesslich Mineralöle aus Erdöl und synthetische Kohlenwasserstofföle sind als Grundflüssigkeiten geeignet. Die physikalischen Eigenschaften funktioneller Flüssigkeiten aus einem Mineralöl werden auf der Grundlage der Anforderungen an das Flüssigkeitssystem ausgewählt, und daher kommen erfindungsgemäss Mineralöle mit einem breiten Bereich der Viskositäten und Flüchtigkeiten in Betracht, zum Beispiel naphthenische, paraffinische und gemischte Mineralöle.

Die synthetischen Kohlenwasserstofföle umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, durch Oligomerisierung von Olefinen wie Polybutenen erhaltene Öle sowie Öle, die durch säurekatalysierte Dimerisierung und Oligomerisierung mit Aluminiumalkylen und Titanhalogeniden als Katalysatoren, oder mit Friedel-Crafts- oder mit Peroxid-Katalysatoren, aus höheren α -Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen hergestellt worden sind.

Auch chlorierte Biphenyle und Terphenyle eignen sich als Grundflüssigkeiten.

Die erfindungsgemässen flüssigen Mischungen können bei der Verwendung als funktionelle oder hydraulische Flüssigkeit noch Säureakzeptoren, Farbstoffe, Stockpunktserniedriger, Verdickungsmittel, Antioxidantien, Antischäummittel, Mittel zum Verbessern des Viskositätsindex wie Polyalkylacrylate, Polyalkylmethacrylate, polycyclische Polymere, Polyurethane, Polyalkylenoxide und Polyester, Schmiermittel, Wasser und dergleichen enthalten.

Die vorstehend beschriebenen Grundflüssigkeiten können auch einzeln oder in Form flüssiger Mischungen, welche zwei oder mehrere Grundflüssigkeiten in variierenden Mengen enthalten, verwendet werden. Die Grundflüssigkeiten können auch zusätzlich zur funktionellen Flüssigkeit weitere flüssige

Komponenten enthalten, die zum Beispiel aus Kohleteerprodukten, Syntheseprodukten und synthetischen Ölen stammen können, zum Beispiel Alkylpolymere (etwa Polymere des Propylens, Butylens und dergleichen sowie deren Mischungen), Alkylendioxid-Polymere (zum Beispiel Propylenoxidpolymere) und deren Derivate einschliesslich Alkylendioxidpolymere, die durch Polymerisieren des Alkylendioxids in Gegenwart von Wasser oder Alkohol, zum Beispiel Äthylalkohol, erhalten wurden, Alkylbenzole (zum Beispiel Monoalkylbenzole wie Dodecylbenzol, Tetradecylbenzol und dergleichen) und Dialkylbenzole (zum Beispiel n-Nonyl-2-äthyl-hexylbenzol), Polyphenyle (zum Beispiel Biphenyle und Terphenyle), halogenierte Benzole, halogenierte (nieder-Alkyl)-benzole und monohalogenierte Diphenyläther.

Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Ammoniumsalz der Phosphorsäure mit einer Grundflüssigkeit aus Phosphatester vereinigt. Die Grundflüssigkeit besteht dann hauptsächlich aus Trialkylphosphaten, die in Mengen von 50 bis 95 und vorzugsweise von 60 bis 90 Gew.-% vorliegen. Die besten Ergebnisse liefern Trialkylphosphate, deren Alkylreste 1 bis 20, vorzugsweise 3 bis 12 und besonders bevorzugt 4 bis 9 Kohlenstoffatome aufweisen. Die Alkylreste sind bevorzugt geradkettig. Ein einzelnes Trialkylphosphat kann den gleichen Alkylrest in allen drei Stellungen oder ein Gemisch verschiedener Alkylreste aufweisen. Auch Gemische verschiedener Trialkylphosphate können verwendet werden. Als Grundflüssigkeiten geeignete Trialkylphosphate sind zum Beispiel Tripropylphosphat, Tributylphosphat, Trihexylphosphat, Trioctylphosphat, Dipropyloctylphosphat, Dibutyl-octylphosphat, Dipropyl-hexyl-phosphat, Dihexyl-octyl-phosphat, Dihexyl-propyl-phosphat und Propyl-butyl-octyl-phosphat.

Die Trialkylphosphate können mit Triarylphosphaten oder Alkylarylphosphaten kombiniert werden. Bevorzugte Trialkylphosphate sind Tricresylphosphat, Cresyldiphenylphosphat, Trixylenylphosphat, tert.-Butylphenyl-phenyl-phosphat, Äthylphenyl-dicresyl-phosphat oder Isopropylphenyl-diphenyl-phosphat, Phenyl-bis(4- α -methylbenzylphenyl)-phosphat, Diphenyl-decyl-phosphat, Diphenyl-octyl-phosphat, Methyl-diphenylphosphat, Butyl-di-cresyl-phosphat und dergleichen. Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform wird eine hauptsächlich Trixylenylphosphat enthaltende Grundflüssigkeit verwendet. Das Triarylphosphat wirkt als Verdickungsmittel für die Trialkylphosphate. Die Menge an Triarylphosphat kann daher zwischen 0 und 35 Gew.-% betragen. Die bevorzugte Menge der Triarylphosphate liegt bei etwa 5 bis etwa 30 Gew.-% der Mischung.

Um die angestrebte Viskosität zu erzielen, können dem

Gemisch aus Trialkyl- und Triarylphosphat konventionelle polymere Verdickungsmittel oder Mittel zum Verbessern des Viskositätsindex zugesetzt werden. Typische Verdickungsmittel sind Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyäthylenoxide, Polypropylenoxide, Polyester und dergleichen.

Vorzugsweise wird als Verdickungsmittel ein Polyester aus Azelainsäure und einem Diol wie Propylenglycol oder dergleichen in einer Menge von 0,3 bis 20 Gew.-% eingesetzt.

Auch Kombinationen von Antioxidantien und/oder Säureakzeptoren in Mengen von etwa 0,1 bis etwa 5 Gew.-% können der hydraulischen Flüssigkeit zugegeben werden, zum Beispiel Epoxide und/oder Amine. Die Mischung aus 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat und Phenyl- α -naphthylamin erwies sich als besonders wirksam.

Korrosionsinhibitoren wie Benzotriazol, Chinizarin oder dergleichen können in Mengen von 0,001 bis 0,5 Gew.-% unter sorgfältigem Einmischen zugegeben werden. Auch ein Farbstoff kann in einer Konzentration von 5 bis 20 ppm in konventioneller Weise beigemischt werden. Ferner können wirksame Mengen eines Silicon-Antischäummittels zugesetzt werden, das gewöhnlich in Mengen von 5 bis 50 ppm am wirksamsten ist.

Die erfindungsgemässen funktionellen Flüssigkeiten können bis zu etwa 1 Gew.-% Wasser enthalten. Vorzugsweise wird jedoch die Wassermenge unterhalb 0,6 und besonders bevorzugt unterhalb etwa 0,3 Gew.-% gehalten.

In den folgenden Beispielen beziehen sich sämtliche Teile und Prozentangaben auf das Gewicht, falls nichts anderes gesagt wird.

Beispiel 1

Eine Grundflüssigkeit aus 78,98 Gew.-% Tributylphosphat und 9,70 Gew.-% gemischten Cresyl- und Xylenylphosphaten mit einer Viskosität von etwa 220 Saybolt Universal Sekunden bei 37,8 °C wird mit 9,00 Gew.-% eines Polyester-Verdickungsmittels («Plastolein 9789», Hersteller Emery Industries) vermischt. Dann werden 1,0 Gew.-% 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat und 1,0 Gew.-% Phenyl- α -naphthylamin beigemischt. Sodann werden 0,02 Gew.-% Benzotriazol zusammen mit einem konventionellen Farbstoff und Antischäummittel in Mengen von 20 bzw. 15 ppm zugemischt. Dann wird Dodecyltrimethylammoniumdiphenylphosphat in verschiedenen Mengen zwischen 0,1 und 0,3 Gew.-% beigemischt.

Obige Mischung wurde in einer Vorrichtung getestet, die aus dem Ladeklappen-Ventil einer Boeing 737, der dazugehörigen Vickers axialen Kolbenpumpe und entsprechenden Einrichtungen bestand, die sicherstellen, dass die Vorrichtung nach den Erfordernissen von Abschnitt 10.2 der SAE-Vorschrift AS 1241, welche die Erosionsbeständigkeit feuersicherer hydraulischer Flüssigkeiten für Flugzeuge betrifft, arbeitet. Die Flüssigkeiten wurden bewertet auf der Basis der Leckverlust-Zunahme bei geschlossener oder 0-Stellung des Ventils. Die Ergebnisse mit Dodecyltrimethylammoniumdiphenylphosphat als Zusatz zur hydraulischen Flüssigkeit aus Phosphat-ester waren wie folgt:

Gew.-% Dodecyl-trimethylammo- nium-diphenylphosphat	Leckverlustzu- nahme (ml/Min/Std)	Leitfähigkeit (Micromho/cm)
kein	7,0	0,021
0,1	2,0	0,10
0,3	0,0	0,29

Diese Ergebnisse zeigen, dass durch den Zusatz einer wirksamen Menge an Dodecyltrimethylammoniumdiphenylpho-

spat zu einer hydraulischen Flüssigkeit aus Phosphat-ester der Verschleiss des hydraulischen Systems verhütet wird.

Beispiel 2

Ein ähnlicher Erosionstest wurde mit der hydraulischen Flüssigkeit aus Phosphat-ester gemäss Beispiel 1 und 0,3 Gew.-% Dodecyltrimethylammoniumdiphenylphosphat durchgeführt. Bei diesem Test wurde die Konzentration chlorierter Lösungsmittel allmählich bis zu einem Endwert von 2000 ppm Chlor erhöht.

Gesamtchlor (ppm)	Gesamtversuchs- zeit (Std)	Leckverlust- Zunahme (ml/Min/Std)
40 (Grundwert)	440	0
275 (als CH ₃ CCl ₃)	625	0
444 (als CH ₃ CCl ₃)	730	0
938 (als CH ₃ CCl ₃)	830	0
2000 (als CH ₃ CCl ₃ und CF ₂ ClCCl ₂ F)	910	0

Diese Werte zeigen die Nützlichkeit des Dodecyltrimethylammoniumdiphenylphosphats zur Verhütung von Verschleiss, den eine mit Chlor verunreinigte hydraulische Flüssigkeit aus Phosphat-ester dem hydraulischen System zufügt.

Beispiel 3

Mit einem bewährten hydraulischen Flüssigkeit aus Phosphat-ester für Flugzeuge (Boeing Material Spec. 311C) (RMS-311-C), welche durch 1000 ppm Chlor (als 1,1,1-Trichloräthan) verunreinigt war, wurde ein Erosionstest durchgeführt. Nach Ermittlung der Erosionsgeschwindigkeit wurden steigende Mengen der hydraulischen Flüssigkeit aus Phosphat-ester gemäss Beispiel 1 + 0,3 Gew.-% Dodecyltrimethylammoniumdiphenylphosphat der verunreinigten Flüssigkeit zugesetzt. Folgende Werte wurden ermittelt:

BMS 311-C Phosphat-ester enthaltende hydraul. Flüssigkeit ÷ 1000 ppm Chlor als CH₃CCl₃

Gew.-% Phosphat-ester-Flüssigk. enthaltend 0,3 Gew.-% Dodecyltrimethylammonium-diphenyl- phosphat	Leckverlust-Zunahme (ml/Min/Std.)
kein	6,0
20	6,0
35	0,8
50	0

Diese Werte illustrieren die Nützlichkeit einer Dodecyltrimethylammoniumdiphenylphosphat enthaltenden Formulierung zum Stoppen des durch die mit Chlor verunreinigte hydraulische Flüssigkeit aus Phosphat-ester bewirkten Verschleisses des hydraulischen Systems.

Beispiel 4

In einem Erosionsversuch ähnlich dem Versuch von Beispiel 1 wurden die Verschleiss verursachenden Eigenschaften der Flüssigkeit gemäss Beispiel 1 vollständig gestoppt durch Zusatz von 0,5 Gew.-% eines gemischten Mono- und Bis-(dodecylammonium)-methylphosphats. Dieser Versuch illustriert die Nützlichkeit gemischter Mono- und Bis-(dodecylammo-

nium)methylphosphate zum Aufhalten des durch Phosphatester enthaltene Flüssigkeiten in hydraulischen Systemen verursachten Verschleisses. Die Leitfähigkeit betrug vor dem Zusatz $\text{Microohm}^{-1}/\text{cm}^{-1}$, danach $0,24 \text{ Microohm}^{-1}/\text{cm}^{-1}$.

Beispiel 5

Es wurde ein Gemisch ähnlich dem Gemisch von Beispiel 1 zubereitet. Mit dieser Mischung wurden zwei Formulierungen hergestellt. Die erste enthielt 0,2 Gew.-% Dodecyltrimethylammoniumdiphenylphosphat, die zweite 0,2 Gew.-% Trioctylmethylphosphoniumdimethylphosphat. Diese Formulierungen wurden dem in der Boeing Material Specification 311-C beschriebenen Stabilitätstest unterworfen, wobei folgende Ergebnisse erzielt wurden:

Boeing-Test auf thermische Stabilität:

Testbedingungen: 121 °C; 168 Stunden Versuchsdauer; als Katalysatoren Stahl, Magnesium, Cadmium-plattierter Stahl, Kupfer und Aluminium vorhanden.

Flüssigkeit	Viskositätsveränd. (cSt)		Zunahme der Säurezahl (mg KOH/g)
	37,8 °C	99 °C	
Grundgemisch + 0,2 Gew.-% Dodecyl-trimethylammo- nium- diphenylphosphat	+0,10	+0,03	0
Grundgemisch + 0,2 Gew.-% Trioctyl-methylphospho- nium-dimethylphosphat	-1,11	-0,42	1,2
BMS 311-C Specification Fehlergrenze	+1,0	-0,3	+0,5

Diese Werte zeigen, dass Formulierungen mit Dodecyltrimethylammoniumdiphenylphosphat als Additiv bessere thermische und Oxidationsbeständigkeit zeigen als mit Trioctylmethylphosphoniumdimethylphosphat hergestellte Formulierungen.

Beispiel 6 (Ausführungsbeispiel 1)

In einem gemäss Beispiel 1 durchgeführten Erosionstest wurde eine hydraulische Polyphenyläther-Flüssigkeit aus gemischten meta- und para-Pentaphenylentetroxiden, welche 0,2% Bis-(dodecylbenzyltrimethylammonium)phenylphosphat enthielt, verwendet, wobei mit dieser Flüssigkeit geringerer Metallverschleiss als mit der gleichen Flüssigkeit ohne den Zusatz an Bis-ammoniumphosphat auftrat.

Beispiel 7 (Ausführungsbeispiel 2)

Bei einem nach der Vorschrift von Beispiel 1 durchgeführten Erosionstest ergab eine Flüssigkeit aus etwa 85% eines synthetischen Kohlenwasserstofföls (zum Beispiel Produkt der Royal Lubricants zur Verwendung in hydraulischen Flüssigkeiten MIL-H-83282), 15% Trimethylolpropan-triheptanoat und 0,2% Didodecyldimethylammoniumdidodecylphosphat weniger Metallverschleiss als die gleiche Grundflüssigkeit ohne das Ammoniumphosphat.

Beispiel 8 (Ausführungsbeispiel 3)

In einem nach der Vorschrift von Beispiel 1 durchgeführten Erosionstest ergab eine Flüssigkeit aus etwa 50% gemischt alkylsubstituiertem Phosphatester, 40% aromatischem Mineralöl (zum Beispiel «NUSO 95», Vertrieb Sun Oil Co.), 10% Pentaerythrittetraheptanoat und 0,2% Nonylphenyltrimethylammoniumdioctylphosphat weniger Metallverschleiss als die gleiche Flüssigkeit ohne das Ammoniumphosphat.

Verunreinigung der Phosphatester-Grundflüssigkeit mit chlorierten Lösungsmitteln

